

王秀萍 刘世纯 主编

实用 分析化验工 读本

SHIYONG
FENXI HUAYANGONG
DUBEN

第三版



化学工业出版社

王秀萍 刘世纯 主编

实用 分析化验工

SHIYONG
FENXI HUAYANGONG
DUBEN

读本

不外借

TQ014/197-V3

第三版



化学工业出版社

· 北京 ·

50.00元

本书在《实用分析化验工读本》第二版的基础上,根据国家标准和分析化验工的技能要求对全书的内容进行了补充和更新,增加了原子吸收光谱分析法的知识和应用。全书分为化学分析篇、仪器分析篇、质量控制篇、实验室管理篇三大部分。全面介绍了技能考试所要求具备的基础知识、操作技能、质量控制、管理知识和标准化知识。

本书适合与从事分析化验的中、高级技术工人,中专技校学生和技术人员使用。

图书在版编目(CIP)数据

实用分析化验工读本/王秀萍,刘世纯主编. —3
版. —北京:化学工业出版社,2011.6

ISBN 978-7-122-11118-0

I. 实… II. ①王…②刘… III. ①化学工业-工
业分析-基本知识②实验室-化学分析-基本知识 IV.
①TQ014②0652

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 072588 号

责任编辑:袁海燕 陈 丽

装帧设计:刘丽华

责任校对:郑 捷

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:大厂聚鑫印刷有限责任公司

850mm×1168mm 1/32 印张14 字数431千字

2011年8月北京第3版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究



前言

《实用分析化验工读本》发行以来，深受读者欢迎，给分析化验工提供了基础培训教材。但随着时间的推移，很多知识或标准已经发生了变化，为了使学习的起点站在新的台阶上，在尊重第二版内容的基础上，我们对书中的内容进行了补充和更新，如增加了原子吸收光谱分析法，增加了质量控制篇，丰富了实验室管理篇内容，更新了部分名词术语、符号和标准等。

本书保留了原版专业技术理论和操作技能紧密结合的特点，注重实用性，力求奉献给读者一本有参考价值的书。

本书分为化学分析篇、仪器分析篇、质量控制篇和实验室管理篇，共有15章。第1~6章由刘世纯、常平和王淑华编写；第8、9、12~15章由王秀萍、戴文凤编写；第10、11章由王秀萍和马春香编写。全书由王秀萍统稿。

本书可作为分析化验工岗位培训教材，也可作为分析技术人员的参考用书。

由于时间仓促和编者水平所限，书中难免存在不足之处，敬请广大读者批评指正。

编 者
2011年3月

第二版 前言

本书对《实用分析化验工读本》第一版（1999年）进行了全面改动和重新编写。

第一版出版发行以来，深受读者欢迎，给分析化验工提供了基础培训教材。但使用中稍感篇幅过长、理论和实际操作部分内容过于详细。另外，计算公式推导步骤也可省略，应用实例也可大大减少。因此，编者认为有必要重新编写。

本书将专业技术理论和操作技能合并编写，删除了非水酸碱滴定法、定量分析中的分离方法、化工产品采样方法及其他仪器分析法简介等几章。习题和考试题汇编不再列入，已单独出版。

本书注意专业技术理论和操作技能紧密结合，使内容丰富而又重点突出、篇幅紧凑、阅读方便；基础理论和计算公式的讲解，要求重点清楚，避免繁琐的数学推导，注重公式的意义和应用，便于分析工人学习和掌握；对应用实例作了适当削减，只选留有代表性的实例；文字叙述力求简洁清楚、通俗易懂、条理分明。适当增加新知识，力求将本书以全新面貌奉献给读者。

本书分为化学分析篇、仪器分析篇和实验室管理篇。共有14章。第1~6章由刘世纯编写；第7~11章由戴文凤编写；第12~14章由刘立羽编写。全书由刘世纯统稿。

本书可作为分析化验工岗位培训教材，也可作为相关工人自学读本。

由于时间仓促和编者水平所限，书中肯定会存在不足之处，恳请广大读者批评指正。

编 者

2004年11月



第一版 前言

本书是在《工人岗位技术培训读本——分析化验工》的基础上，依据国家即将颁发的《分析工职业技能鉴定规范》的内容及程度要求而重新编写的培训辅导教材。

全书按《鉴定规范》（考核大纲）对专业知识和操作技能两方面的要求编写，对化学分析及仪器分析的基础知识、实验室管理知识及标准化知识都作了较全面的叙述；并从实际出发，介绍了采样、溶液配制、仪器使用、化学分析方法及仪器分析的操作技能及要求。

本书力求文字简洁，通俗易懂，适合广大技术工人和工程技术人员用作自学和培训辅导教材。

全书共分四篇。第一篇主要由戴文凤、郭晓梅、姚莉编写；第二篇由闫秀文编写；第三篇由刘世纯编写；第四篇由刘勃安、郭晓梅编写。全书由刘世纯同志统稿。

由于编者水平有限，加之时间仓促，定有不当之处，敬请专家、读者批评指正。

编 者
1999 年 1 月

目录

化学分析篇

第1章 化学分析基础知识	1
1.1 概述	1
1.2 误差和分析数据处理	2
1.2.1 定量分析中的误差	2
1.2.2 有效数字及修约规则	7
1.3 溶液的配制和计算	10
1.3.1 化学试剂	10
1.3.2 实验用水和分析溶液的 配制	12
1.3.3 标准滴定溶液的制备	16
1.3.4 杂质测定用标准溶液的 制备	24
1.3.5 常用指示剂溶液的 配制	25
1.3.6 实验试纸	27
1.4 滴定分析概论	28
1.4.1 概述	28
1.4.2 滴定分析法分类	28
1.4.3 滴定分析的计算	29
第2章 化学分析操作技能知识	31
2.1 玻璃仪器及其他用品	31
2.1.1 常用玻璃仪器	31
2.1.2 常用量器	36
2.1.3 其他器皿及用品	38
2.2 天平	44
2.2.1 天平的种类及光电天平	44
2.2.2 电子天平	47
2.3 化工产品采样	48
2.3.1 采样总则	48
2.3.2 固体试样采取	50
2.3.3 液体试样采取	51
2.3.4 气体试样采取	52
2.4 滴定分析基本操作	53
2.4.1 滴定管的准备和使用	53
2.4.2 容量瓶的准备和使用	54
2.4.3 移液管的洗涤和使用	55
2.4.4 滴定管容量校正和标准溶液 温度补正	55
第3章 酸碱滴定法	59
3.1 水溶液中酸碱平衡	59
3.1.1 酸碱质子理论	59
3.1.2 酸碱水溶液 pH 值的计算	61
3.1.3 缓冲溶液	66
3.2 酸碱指示剂	71
3.2.1 指示剂变色原理和变色 范围	71
3.2.2 常用酸碱指示剂	72

3.2.3 混合指示剂	73	3.4.2 工业硫酸中硫酸含量的测定	83
3.3 滴定曲线及指示剂的选择 ...	74	3.4.3 工业硝酸含量的测定	84
3.3.1 强碱滴定强酸(强酸滴定强碱)	74	3.4.4 氨水中氨含量的测定	86
3.3.2 强碱滴定弱酸	77	3.4.5 食醋中总酸量的测定	87
3.3.3 强酸滴定弱碱	79	3.4.6 混合碱的测定	87
3.3.4 多元酸的滴定	80	3.4.7 肥料中氨态氮含量的测定	93
3.3.5 多元碱(多元酸盐)的滴定	81	3.5 酸碱滴定法的计算	97
3.4 酸碱滴定法的应用	82	3.5.1 分析结果的计算	97
3.4.1 盐酸总酸度测定	82	3.5.2 酸碱滴定误差的计算	98

第4章 氧化还原滴定法 101

4.1 氧化还原反应	101	常数	109
4.1.1 氧化和还原	101	4.4.2 氧化还原反应速率	110
4.1.2 分析中常见的氧化剂和还原剂	101	4.5 氧化还原滴定指示剂	111
4.2 氧化还原电极电位	103	4.6 氧化还原滴定曲线	113
4.2.1 氧化还原电对和半反应 ..	103	4.7 常用的氧化还原滴定法	114
4.2.2 电对的标准电极电位	104	4.7.1 高锰酸钾滴定法	114
4.2.3 能斯特方程式	105	4.7.2 重铬酸钾滴定法	116
4.3 氧化还原反应的方向	106	4.7.3 碘量法	117
4.3.1 氧化还原反应方向的判断	106	4.8 氧化还原滴定的应用	118
4.3.2 氧化还原反应次序	106	4.8.1 亚硝酸钠纯度测定	118
4.3.3 影响氧化还原反应方向的因素	107	4.8.2 过氧化氢含量的测定	119
4.4 氧化还原反应进行的程度和速度	109	4.8.3 工业乙酸酐还原高锰酸钾物质的测定	121
4.4.1 氧化还原反应平衡		4.8.4 矿石全铁含量的测定	122
		4.8.5 化学耗需量(COD)的测定	123
		4.8.6 铜合金中铜的测定	125

第5章 配位滴定法 128

5.1 概述	128	5.2.1 EDTA 的结构和特性	130
5.1.1 配位滴定分析法	128	5.2.2 EDTA 的存在形式与溶液 pH 值的关系	131
5.1.2 配位化合物的稳定常数	129	5.2.3 酸效应系数	131
5.2 酸度对配位滴定的影响	130	5.2.4 条件稳定常数	132

5.2.5 EDTA 酸效应曲线	133	5.4.4 主要的金属指示剂	138
5.3 配位滴定曲线	134	5.5 提高配位滴定的选择性	139
5.4 金属指示剂	136	5.5.1 控制溶液酸度的方法	139
5.4.1 金属指示剂作用原理	136	5.5.2 加掩蔽剂消除干扰	140
5.4.2 金属指示剂使用条件	137	5.6 配位滴定的方法和应用	142
5.4.3 金属指示剂的封闭和 僵化	137	5.6.1 配位滴定方法	142
		5.6.2 应用	143

第6章 沉淀滴定法..... 150

6.1 沉淀滴定法原理	150	6.3.2 佛尔哈德法	157
6.1.1 溶度积原理	150	6.3.3 吸附指示剂法(法扬 司法)	159
6.1.2 沉淀滴定的溶度积常数 ..	152	6.4 沉淀滴定法的应用	160
6.1.3 分步沉淀	152	6.4.1 纯碱中氯化钠含量的 测定	160
6.1.4 沉淀的转化	153	6.4.2 氢氧化钾中氯化钾的 测定	161
6.1.5 沉淀的吸附	154	6.4.3 硝酸银含量测定	162
6.2 沉淀滴定曲线	154		
6.3 沉淀滴定方法	156		
6.3.1 莫尔法	156		

第7章 称量分析法..... 163

7.1 沉淀称量法原理	163	7.2.4 沉淀的过滤与洗涤	175
7.1.1 称量分析法及其分类	163	7.2.5 沉淀的烘干与灼烧	177
7.1.2 沉淀式与称量式	164	7.3 称量分析法的应用	178
7.1.3 溶度积与溶解度	165	7.3.1 分析结果计算	178
7.1.4 影响溶解度的因素	166	7.3.2 食盐中硫酸根含量测定 ..	179
7.1.5 沉淀的纯度	170	7.3.3 有机溶剂中蒸发残渣及灼 烧残渣的测定	180
7.2 沉淀称量法操作技术	171	7.3.4 钢铁中镍含量的测定	181
7.2.1 选择沉淀剂	171	7.3.5 硫酸铜结晶水的测定	182
7.2.2 选择称样量	173		
7.2.3 沉淀的形成	173		

仪器分析篇

第8章 电化学分析..... 183

8.1 电化学分析导论	183	8.1.2 化学电池	184
8.1.1 电化学分析的特点及 分类	183	8.1.3 电极电位与能斯特方程 ..	186
		8.1.4 电导、电导率、摩尔电	

导率	188	8.3.1 电导仪	204
8.1.5 电解与法拉第定律	192	8.3.2 直接电导分析法	206
8.2 电位分析	193	8.3.3 电导滴定法	207
8.2.1 直接电位法测定		8.4 库仑分析	210
pH 值	193	8.4.1 库仑分析法的分类及	
8.2.2 电位滴定	198	特点	210
8.2.3 离子选择电极	202	8.4.2 微库仑分析仪	211
8.3 电导分析	204	8.4.3 库仑分析法的应用	214

第9章 紫外-可见分光光度分析法 218

9.1 紫外-可见分光光度分析法		9.4.1 选择最佳工作条件	234
原理	218	9.4.2 目视比色法	234
9.1.1 物质对光的吸收	218	9.4.3 标准曲线法	235
9.1.2 光吸收定律	221	9.4.4 直接比较法	237
9.2 紫外-可见分光光度计结构	223	9.4.5 标准加入法	238
9.2.1 基本结构	223	9.4.6 分析结果的计算	238
9.2.2 紫外-可见分光光度计		9.5 分光光度分析法的应用	240
类型	226	9.5.1 紫外-可见分光光度法	
9.3 显色反应	229	通则	240
9.3.1 显色反应简介	229	9.5.2 分光光度法应用注意的	
9.3.2 显色剂	229	问题	243
9.3.3 影响显色反应的因素	231	9.5.3 紫外分光光度法应用	245
9.4 分光光度分析的定量方法	234	9.5.4 可见分光光度法的应用	251

第10章 气相色谱分析法 256

10.1 气相色谱法基本理论	256	10.3.3 分流与不分流进样	269
10.1.1 分析流程	256	10.3.4 冷柱头进样与程序升温	
10.1.2 名词术语	257	进样	271
10.2 气相色谱分离原理	259	10.3.5 阀进样	271
10.2.1 气-固吸附原理	259	10.4 色谱柱	272
10.2.2 气-液分配原理	260	10.4.1 填充柱	273
10.2.3 塔板理论	261	10.4.2 毛细柱	273
10.2.4 速率理论	263	10.4.3 气固色谱固定相	275
10.2.5 分离度	264	10.4.4 气液色谱固定相	277
10.3 样品的进样与气化	266	10.4.5 填充柱的制备	281
10.3.1 气化室	267	10.5 检测器	282
10.3.2 直接进样	268	10.5.1 检测器的性能指标	282

10.5.2	热导检测器	285	10.7.5	内标法	304
10.5.3	氢焰检测器	287	10.7.6	标准加入法	305
10.5.4	电子捕获检测器	289	10.8	气相色谱分析条件的 选择	305
10.5.5	火焰光度检测器	292	10.9	气相色谱分析的样品处理 技术	308
10.5.6	其他检测器	294	10.9.1	蒸馏	308
10.6	色谱定性方法	295	10.9.2	溶剂萃取	309
10.6.1	影响保留值的因素	295	10.9.3	顶空分析	310
10.6.2	保留值定性	296	10.9.4	吹扫捕集	311
10.6.3	联机定性	297	10.9.5	热解	312
10.6.4	整体定性	299	10.10	气相色谱法的应用	312
10.6.5	色谱定性实例	299	10.10.1	气相色谱法通则	313
10.7	色谱定量方法	300	10.10.2	气相色谱分析注意的 问题	317
10.7.1	定量分析的基础	300	10.10.3	应用实例	320
10.7.2	校正因子与响应值	301			
10.7.3	归一化法	302			
10.7.4	外标法	303			

第11章 液相色谱分析法 325

11.1	液相色谱法概述	325	11.2.5	信号记录与数据处理	334
11.1.1	液相色谱法分类	325	11.2.6	超高效液相色谱仪	334
11.1.2	液相色谱法的特点	326	11.3	常规液相色谱法	335
11.1.3	液相色谱法的分析 流程	326	11.3.1	液-固吸附色谱	335
11.1.4	液相色谱法的名词 术语	326	11.3.2	液-液分配色谱	338
11.2	液相色谱的分析系统	327	11.4	离子色谱	340
11.2.1	输液系统	327	11.5	凝胶渗透色谱	343
11.2.2	进样器	329	11.6	定量方法和应用	344
11.2.3	色谱柱	330	11.6.1	定量方法	344
11.2.4	检测器	330	11.6.2	液相色谱法应用注意 问题	345
			11.6.3	应用实例	346

第12章 原子吸收光谱分析法 350

12.1	概述	350		子数之间的关系	351
12.2	原子吸收光谱法的基本 原理	350	12.2.3	原子吸收与原子浓度的 关系	351
12.2.1	共振线和吸收线	350	12.2.4	原子吸收线的形状与 宽度	352
12.2.2	基态原子数与激发态原				

12.3 原子吸收光谱仪的构成	352	12.4.3 分析结果不正常的 原因	360
12.3.1 光源	352	12.5 干扰因素及消除方法	361
12.3.2 原子化器	353	12.5.1 物理干扰	361
12.3.3 分光系统	354	12.5.2 化学干扰	362
12.3.4 检测系统	355	12.5.3 电离干扰	363
12.3.5 数据处理系统	355	12.5.4 光谱干扰	364
12.4 测量技术	355	12.5.5 背景干扰	364
12.4.1 测量条件的选择	355	12.6 样品处理	366
12.4.2 原子吸收光谱的定量 方法	359	12.7 应用	366

质量控制篇

第13章 分析过程的质量控制	369	13.2 误差的传递	375
13.1 产生分析误差的因素	369	13.2.1 随机误差的传递	375
13.1.1 理论认识的不足	370	13.2.2 系统误差的传递	380
13.1.2 样品的代表性	371	13.2.3 有效数字和误差的 传递	380
13.1.3 分析过程环境影响	371	13.3 分析过程的质量控制 方法	381
13.1.4 仪器的读数存在人为 偏移	371	13.3.1 基本概念	381
13.1.5 仪器的分辨力或鉴别力 不够	371	13.3.2 用标准物质对分析结果 评价	382
13.1.6 分析方法的近似性和 假定性	372	13.3.3 两组均值结果比对的 评价	383
13.1.7 样品特性	374	13.3.4 加标回收率的应用	384
13.1.8 标样数值的准确性	374	13.3.5 实验室间比对	385
13.1.9 人员素质	374		
13.1.10 随机误差	375		

第14章 分析结果的报告	391	14.2 结果报告的信息和 格式	396
14.1 正确报告分析结果	391	14.2.1 检测报告与检验报告	396
14.1.1 分析结果保留的位数	391	14.2.2 结果报告的信息	397
14.1.2 计量器具精度	392	14.2.3 结果报告格式	398
14.1.3 未检出情况	393	14.2.4 结果报告的审核	398
14.1.4 加减分析结果的表示	394		
14.1.5 结果的修正	395		
14.1.6 区间形式报告分析			

实验室管理篇

第15章 实验室管理	409
15.1 实验室安全	409
15.1.1 实验室危险性种类	409
15.1.2 火灾和爆炸	409
15.1.3 化学烧伤和腐蚀	410
15.1.4 化学中毒	410
15.1.5 安全用电	411
15.2 化学危险品的分类	412
15.3 实验室管理	412
参考文献	420
附录	421
附录1 国际相对原子质量	421
附录2 无机化合物的摩尔 质量	422
附录3 弱酸、弱碱在水中的电离 常数 (25℃)	426
附录4 EDTA 配合物的 $\lg K_{\text{稳}}$ (25℃)	429
附录5 难溶化合物的溶度积 (18~25℃)	430
附录6 标准电极电位	433

化学分析篇

第1章 化学分析基础知识

1.1 概述

分析化学是研究物质化学组成的分析方法及其相关理论的学科，它包括定性和定量分析两大部分。定性分析的任务是鉴定和测定物质的化学组成，定量分析的任务是测定物质各组分的含量。

化工分析是对化工生产中原料、中间产物及半成品和产品的组成及其各组分含量进行分析测定的方法。化工分析涉及的领域非常广泛，种类非常多，分类方法大致如下。

(1) 按化工生产过程分类 分为原材料分析、中间产物控制分析和产品分析。

(2) 按试样用量分类 分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析。需要的试样量，常量分析 0.1g 以上、半微量分析 10~100mg、微量分析 1~10mg、超微量分析 1mg 以下。

(3) 按试样取样方式分类 分为在线分析和离线分析。在线分析是分析仪器安装在生产线上，在线取样分析，因此在线分析容易实现从取样到分析的自动化。离线分析是取样后到实验室进行分析，再报告分析结果。

(4) 按分析原理和方法分类 可分为化学分析和仪器分析两大类。化学分析又分为滴定分析和称量分析，仪器分析又分为光学分

析、电化学分析和色谱分析等。

化学分析是以化学反应为基础的分析方法。将试样制备成溶液，使待测组分与标准试剂反应，根据生成物的量或消耗试剂的量来确定组成及含量。其中滴定分析是根据消耗的标准试剂溶液的量来测定组分的含量，称量分析则是根据生成物的量来测定组分的含量。

仪器分析根据待测组分的物理化学性质，通过专用仪器来测定其含量。

化学分析方法历史久，方法成熟，多用于常量分析，准确度较高，不需要标准试样。仪器分析方法分析速度快，多用于微量分析，一般需要标准试样，准确度较化学分析方法差一些，特别适用于分析自动化。从整体看，化学分析是仪器分析的基础，仪器分析是化学分析的发展，二者取长补短，相辅相成。随着现代分析仪器的不断发展，新的分析方法也在不断涌现。

1.2 误差和分析数据处理

分析测试人员在进行测定工作时，经常遇到两个问题，一个问题是如何读取分析测定的数据，读取的测定数据怎样处理，即怎样进行数据的取舍、计算和报告结果。另一个问题是分析结果的准确度和精密密度怎样，如何表示。

1.2.1 定量分析中的误差

定量分析的目的是准确测定试样中各组分的含量。但是，由于试剂、仪器、测定条件和方法的影响，测定值不可能与真值完全一致，总是存在误差。

1.2.1.1 误差的分类及产生的原因

误差按其性质可分为系统误差、随机误差和过失误差三类。

(1) 系统误差 由一些固定的、规律性的因素引起的误差，对测定结果的影响或偏高或偏低，呈现规律性。系统误差可以通过校正进行补偿或减小，系统误差决定了分析结果的准确度。按系统误差产生的原因，还可以进一步分为如下几种。

① 方法误差 由于测定方法不完善而带来的误差，例如滴定反应不完全产生的误差。

② 试剂误差 由于试剂不纯带来的误差。

③ 仪器误差 由于仪器本身不精密、不准确引起的误差。例如，玻璃容器刻度不准确、天平砝码不准确等。

④ 环境误差 由于测定环境的影响所带来的误差。例如，温度、湿度、灰尘等都可能影响测定结果的准确性。

⑤ 操作误差 由于操作人员操作不规范或主观偏见带来的误差。例如，对滴定终点颜色判断不准确等。

(2) 随机误差 测定时由于各种因素的随机变化所带来的误差。这种误差无规律性，是随机出现的。例如，同一个样品，同一名操作人员在相同条件下进行多次测定，每次的测定结果都不可能相同。随机误差不可避免，只能通过增加测定次数来减小。随机误差决定了分析结果的精密性。

(3) 过失误差 指操作人员在测定工作中的误操作带来的误差。例如，操作人员看错刻度，溅出溶液，称量时试样倒在外面等。这种误差，在工作中必须杜绝。出现过失误差的数值是离异值，在数据处理时必须舍去。

1.2.1.2 准确度与误差

(1) 准确度 准确度表示试样的测定值与真值之间的符合程度。测定值与真值之差称为误差，误差越大，准确度越低；误差越小，准确度越高。准确度的高低，误差的大小，取决于系统误差的大小。因此，可以说，系统误差决定准确度和误差的大小。

(2) 误差 误差是绝对误差的简称，它等于测定值与真值之差。

$$E = x_i - \mu \quad (1-1)$$

式中， E 为绝对误差； x_i 为测定值； μ 为标准试样的真值。

必须指出，绝对误差有单位，其单位与测定值单位相同；绝对误差有正负之分，当测定值大于真值时，误差为正；当测定值小于真值时，误差为负。

误差大小来源于系统误差的大小，而准确度高低是用误差来表征的。

为了消除系统误差的影响，在工作中经常加以校正。可以采用已知含量的标准物作为标准试样，按照给定的测定方法和步骤进行测定，得到测定值，那么校正值就等于标准试样测定中真值与测定值之差：

$$\Delta = \mu - x_s \quad (1-2)$$

式中, Δ 为校正值; μ 为标准试样的真值; x_s 为标准试样的测定值。

那么在测定未知试样时, 其测定值加校正值就等于真值。

$$\mu = x_i + \Delta \quad (1-3)$$

相对误差指绝对误差在真值中所占的百分率。可以用下式表示:

$$E' = \frac{E}{\mu} \times 100\% \quad (1-4)$$

式中, E' 为相对误差, %; E 为绝对误差; μ 为真值。

显然, 相对误差没有单位, 它只是百分值, 但有正负之分。

在表示准确度高低时, 仅仅用绝对误差不能充分表征准确度的高低。两个含量相差很大的试样, 如果测定的绝对误差大小相同, 由于它们真实含量相差很大, 其准确度高低也不相同。

例如, 两个含 Fe 试样, 一个试样的相对误差为 75%, 另一个为 1.0%, 测定的绝对误差都是 0.1%, 但前者在真值中只占 $\frac{0.1}{75} \times 100\% = 0.13\%$, 后者却占 $\frac{0.1}{1.0} \times 100\% = 10\%$, 可见准确度相差很大。因此, 相对误差才能真正表征准确度的高低。

1.2.1.3 精密度与偏差

真值是客观存在的, 但是一般情况下, 真值是不知道的, 只能通过测定去得到真值的估计值。由于测定值总是存在着误差, 所以测定值不等于真值。即使消除了系统误差, 还因存在着随机误差, 测定值仍然不能替代真值。因此, 只有在消除了系统误差的前提下, 采用多次测定的测定值来得到真值的无偏估计值。

(1) 精密度 精密度是在同一条件下, 对同一试样进行多次测定的各测定值之间相互符合的程度。精密度的高低取决于随机误差的大小。可以用偏差来表征精密度的高低。

(2) 绝对偏差 绝对偏差简称偏差, 它等于单次测定值与 n 次测定值的算术平均值之差。

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (1-5)$$

式中, d_i 为绝对偏差; x_i 为单次测定值; $\bar{x}$ 为 n 次测定值的算术平均值。

(3) 平均偏差 平均偏差等于绝对偏差绝对值的平均值, 用下式